

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СПЛАВАХ $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ ЛЕГИРОВАННЫХ В И As

Известно, что легирование сплавов Si-Ge изменяет их термоэлектрические свойства (теплопроводность, коэффициент Зеебека, электропроводность) так, что подвижность основных носителей заряда увеличивается в зависимости от теплопроводности; этот способ увеличивает термоэлектрическую эффективность [1]. Следовательно, представляется возможным регулировать термоэлектрические свойства сплавов Si-Ge в широком диапазоне.

Твердые растворы Si-Ge легируют бором и мышьяком для получения кристаллов *n*-типа. Кристаллы характеризуются относительно низкой температурной проводимостью и высоким коэффициентом Зеебека.

Примечательно, что комплекснолегированные кристаллы, полученные из сплавов Si-Ge, характеризуются высокотемпературной диффузионной активностью компонентов, высокой концентрацией и подвижностью дефектов [2]. Это определяет непостоянство электрофизических параметров упомянутых кристаллов.

Основной задачей данной работы является исследование фазовых превращений и структурных изменений в сплавах $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, легированных бором и мышьяком.

Объектом исследования служили образцы сплава $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, легированные В и As, выращенные методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$. Исследования по выбору эффективных модификаторов проводили методом физико-химического моделирования по влиянию на энергию межатомного взаимодействия в кристаллической решетке.

Химический состав опытных сплавов определяли спектральным анализом на установке ARL-2400. Для выявления общей структуры легированного сплава кремний-германий образцы травили в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ в соотношении 3:3:1 с последующей промывкой в струе проточной воды.

Микротвердость структурных составляющие легированного сплава кремний-германий на приборе ПМТ-3 при нагружении 20 г. На каждом образце делали от 36 до 76 измерений.

Измерение термо-ЭДС в экспериментальных образцах кремния производили по следующей схеме: нагрев осуществляли до температуры 500 °С. Измерения производили с использованием дифференциальной термопары. Измерения термо-ЭДС образца $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ описываются кривой с максимумом.

Изучена микроструктура и дефекты по сечению и высоте слитков $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}\text{B}$, $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}\text{As}$. В структуре исходного сплава $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ наблюдаются зерна светлой и темной фазы различного размера. Кристаллы светлой фазы имеют преимущественно плоские границы раздела, внутри кристаллов наблюдаются округлые субграницы, большое количество двойников и границ двойникования, плотность дислокаций низкая.

Кристаллы светлой фазы ранее [3] идентифицированы как X-фаза на основе кремния с ромбической решеткой [4]. Темная фаза представлена отдельными зернами различного размера с округлыми границами раздела.

Легирование бором в количестве $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приводит к четкому разделению светлой и темной фазы, повышению плотности дислокаций, выстраиванию дислокаций в цепочки. Увеличение содержания бора до $2,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приводит к увеличению количества светлой фазы, к возникновению свирл-дефектов, повышению разнотекстурности и резкому увеличению количества двойников.

Легирование бором в количестве $1,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приводит к увеличению плотности дислокаций, формированию полосчатой структуры чередующихся плоскогранных зерен светлой и темной фазы, увеличению количества и размеров двойников. Содержание бора в пределах $1,5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ приводит к значительному увеличению количества темной фазы. Количество двойников резко уменьшается. Усиливается разнотекстурность светлой фазы, растет зерно темной фазы, плотность дислокаций увеличивается. Двойники присутствуют преимущественно в светлой фазе.

Легирование мышьяком ($\sim 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) уменьшает количество светлой фазы, приводя к формированию зерен различной величины и формы, количество двойников уменьшается, наблюдаются цепочки дислокаций. Увеличение содержания мышьяка (до $30 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) приводит к увеличению размеров зерен темной фазы и образованию границ двойникования.

Легирование фосфором приводит к структурным изменениям, аналогичным при легировании бором, а также к изменению микротвердости фазовых составляющих исследуемых сплавов.

Средняя микротвердость исходных сплавов Si-Ge находится на уровне 6350–5500 МПа, легирование бором снижает среднюю микротвердость до 4625 МПа, а легирование мышьяком – до 4875 МПа, что коррелирует с данными по изменению энергии взаимодействия атомов кремния в решетке твердого раствора Si-Ge.

Сопоставление влияния легирования на микротвердость матрицы и X-дефектов (белой фазы) свидетельствует, что повышение содержания бора

(от $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $1,5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) приводит к росту микротвердости и матрицы и X-дефектов, мышьяк практически не влияет на микротвердость как матрицы, так и X-дефектов. Ранее показано, что фаза, названная X-дефектами, содержит повышенное (на 2–5 % больше) количество германия по сравнению с матрицей [5].

Измерение термо-ЭДС в экспериментальных образцах кремния проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 6616-94. Нагрев осуществляли до температуры 500 °С. Измерения производили с использованием дифференциальной термопары. Изменения термо-ЭДС образца $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ описывается кривой с максимумом ($E = 65 \text{ мВ}$ при $dT/dx = 166,6 \text{ °С/см}$). Левая ветвь кривой описывает рост термо-ЭДС от 18 мВ при $dT/dx = 50 \text{ °С/см}$ до 65 мВ при $dT/dx = 166,6 \text{ °С/см}$, правая ветвь кривой описывает падение термо-ЭДС от 65 мВ при $dT/dx = 166,6 \text{ °С/см}$ до 24,6 мВ при $dT/dx = 287,5 \text{ °С/см}$. Легирование мышьяком приводит к росту термо-ЭДС от 7,6 мВ до 104,3 мВ при изменении dT/dx от $16,6 \text{ °С/см}$ до $223,8 \text{ °С/см}$. Легирование бором приводит к еще большему росту термо-ЭДС от 19,6 мВ при $dT/dx = 16,66 \text{ °С/см}$ до 227 мВ при $dT/dx = 215 \text{ °С/см}$.

Измерение времени жизни неосновных носителей заряда свидетельствует, что легирование бором практически не влияет на $\tau_{\text{HHЗ}}$, в тоже время, легирование мышьяком несколько его повышает (от 4,6 до 6,2 μs), что может сыграть положительную роль при использовании сплава Si-Ge, легированного мышьяком в приборостроении.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения термической обработки для легированных сплавов $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ по скорректированным режимам с целью повышения термо-ЭДС.

Список использованных источников

1. Vardensande I.W., Wood Ch., Draper S. Jour. Phys. Rev. V. 119, N 2. P. 507–509.
2. Iordanishvili E. Termoelectricheskie Istochniki Pitania-Moscow. M.: Sovetskoe Radio, 1986, P. 183.
3. Куцова В.З., Носко О.А., Хлынцев В.П., Шерстобитова А.С. Структура, фазовый состав и свойства легированных сплавов системы $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2008. № 1. С. 105–110.
4. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Носко О.А. Фазовые переходы полупроводник-металл // Успехи физики металлов. Т. 5. 2004. С. 87–166.
5. Куцова В.З., Носко О.А., Сылкин А.С. Фазовые превращения и структурные изменения в сплавах $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ при легировании бором // A collective monograph edited by prof. Dr. Hab. Inz. Henryk Dyja "METALLURGY 2011. New technologies and achievements. Czestochowa (Poland). 2011. P. 323–333.